

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-237783

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

---

(51)Int.CI. H01L 21/314  
H01L 21/31  
H01L 21/768

---

(21)Application number : 08-043561

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.02.1996

(72)Inventor : KADOMURA SHINGO

---

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a semiconductor device in which the composition of a deposition film is controlled easily and in which the reproducibility of the deposition film is ensured easily by a method wherein, when a fluorinated amorphous carbon-based insulating film is formed by a plasma CVD method, a specific compound which can generate a CF-based chemical species or a CF<sub>2</sub>-based chemical species as a precursor generated in a plasma is used as a source gas.

**SOLUTION:** A manufacturing method comprises a process in which a fluorinated amorphous carbon-based insulating film is formed on a substrate, to be treated, by a plasma CVD method using a source gas composed mainly of a compound which can generate at least one kind out of a CF-based chemical species and a CF<sub>2</sub>-based chemical species in a plasma under a discharge dissociation condition. As the compound, hexafluoro-2-butyne, hexafluoro-1,3-butadiene, hexafluoropropene, hexafluoropropene oxide or the like can be enumerated. In addition, a nitriding agent such as N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> or the like may be mixed with the source gas.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3666106

[Date of registration] 15.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-237783

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 01 L 21/314             |      |        | H 01 L 21/314 | A      |
| 21/31                     |      |        | 21/31         | C      |
| 21/768                    |      |        | 21/90         | K      |

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平8-43561      | (71)出願人 | 000002185<br>ソニー株式会社<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 |
| (22)出願日  | 平成8年(1996)2月29日 | (72)発明者 | 門村 新吾<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内       |
|          |                 |         |   |

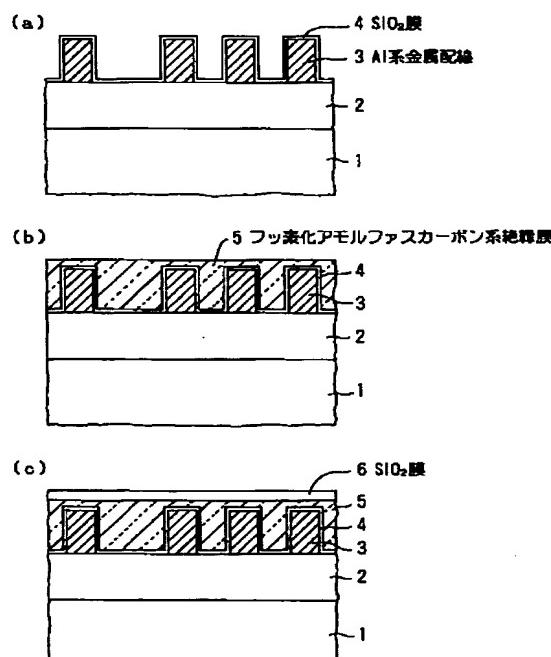
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 低誘電率のフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5(a-C:F)を、安定に再現性良く成膜しうる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 プラズマ中にCF系化学種あるいはCF<sub>x</sub>系化学種を生成する化合物、一例としてヘキサフルオロ-2-ブチニを原料ガスとしてプラズマCVD法で成膜する。NH<sub>3</sub>等の窒化剤を添加してもよい。

【効果】 CF系化学種あるいはCF<sub>x</sub>系化学種は、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5の前駆体そのものであり、CH<sub>4</sub>等のカーボン供給ガスを必要とせずそのままプラズマ重合する。したがって安定な組成のフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5を再現性良く形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放電解離条件下で、プラズマ中にCF系化学種およびCF<sub>x</sub>系化学種のうちのいずれか少なくとも一種を生成しうる化合物を主体とする原料ガスを用いたプラズマCVD法により、被処理基板上にフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 放電解離条件下で、プラズマ中にCF系化学種およびCF<sub>x</sub>系化学種のうちのいずれか少なくとも一種を生成しうる化合物は、ヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン、ヘキサフルオロプロパンおよびヘキサフルオロプロピレンオキサイドからなる群から選ばれるすくなくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 原料ガス中に、さらにN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>からなる群から選ばれるすくなくとも一種の窒化剤を混合することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置の製造方法に関し、さらに詳しくは、フッ素を含む低誘電率のフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 LSI等の半導体装置の高集積化が進展するに伴い、多層配線構造においては同一配線層内の隣り合う配線間の層間絶縁膜の幅が狭まるとともに、異なる上下の配線層間の層間絶縁膜の厚さも薄くなりつつある。かかる配線間隔の縮小により、配線間容量の上昇が問題となりつつある。配線間容量の上昇防止は、高集積度半導体装置の高速動作、低消費電力および低発熱等の諸要請に応えるためには、是非とも解決しなければならない要素技術の一つである。

【0003】 高集積度半導体装置の配線間容量の低減方法として、例えば特開昭63-7650号公報に開示されているように、低誘電率材料の層間絶縁膜への採用が有効である。低誘電率材料としては、フッ素を含む酸化シリコン系絶縁膜（以下SiOFと記す）等の無機系材料が代表的であるが、この他にもシロキサン結合を有する有機SOG（Spin On Glass）、ポリイミド、ポリバラキシリレン（商品名バリレン）、ポリナフタレン等の有機高分子材料や、フレア（アライドシグナル社商品名）あるいはパーフルオロ基含有ポリイミドやフッ化ポリアリルエーテル等のフッ素樹脂系の有機高分子材料がある。これら低誘電率材料については、例えば日経マイクロデバイス誌1995年7月号p.105に紹介されている。

【0004】 これら比誘電率が3.5以下の低誘電率材

料層を、隣り合う配線間はもとより、異なるレベルの配線層間にも適用し、しかも低誘電率材料層をSiO<sub>x</sub>（比誘電率4）、SiON（比誘電率4～6）やSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（比誘電率6）等の膜質に優れた絶縁膜により挟み込む構造の積層構造の層間絶縁膜を、本願出願人は特願平7-3727号明細書に提案し、低誘電率と高信頼性を合わせ持つ層間絶縁膜を有する半導体装置の可能性を示した。

【0005】 低誘電率材料のうち、無機系のSiOFはその成膜プロセスがSiO<sub>x</sub>等従来の無機系層間絶縁膜の成膜プロセスと整合性があることから、現用の製造設備でも容易に採用できるので注目されている。すなわち、一般的にはプラズマCVD法による酸化シリコン系絶縁膜を形成する原料ガス中に、SiF<sub>4</sub>を添加することによりSi-F結合を酸化シリコン系絶縁膜中に取り込み、SiOFを形成することができる。しかしながらSiOFは比誘電率が3前後と低減の効果が小さく、次世代以降の高集積度半導体装置への適用には不充分である。一方、有機系の材料は比誘電率が2～2.5程度と小さく、次世代半導体装置への適用の期待が大きい。

【0006】 有機系の低誘電率絶縁膜は、被処理基板上に回転塗布等のウェットプロセスにより成膜し、この後保護膜としてSiO<sub>x</sub>等の無機系絶縁膜をCVDで成膜するのが一般的である。したがって、複数種類の成膜装置を必要としループットの低下は避けられない。このため、有機系の低誘電率絶縁膜と、無機系の保護膜とを連続的にCVD成膜する方法が望まれる。

【0007】 かかる観点から、有機系の低誘電率絶縁膜としてフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜（a-C:F）のプラズマCVD方法が、例えば第42回応用物理学関係連合講演会（1995年春季年会）講演予稿集p786、講演番号30p-C-11や、第56回応用物理学会学術講演会（1995年秋季年会）講演予稿集p588、講演番号26a-ZB-6に報告されている。ここに報告されている成膜方法は、CH<sub>4</sub>にCF<sub>4</sub>を添加した混合ガスによりプラズマCVDを施すもので、膜中のフッ素濃度が上昇するにしたがい比誘電率が低下する特徴を有する。しかしCF<sub>4</sub>を用いる方法では、放電解離状態の制御は困難であり、プラズマ中に生成するCF<sub>x</sub>系活性種の種別を選択できない。したがって、堆積するa-C:Fの膜質や電気特性等およびそれらの再現性については必ずしも充分な結果が得られなかった。

【0008】 本発明は上述した従来技術に鑑みて提案するものである。すなわち本発明の課題は、低誘電率のフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜をプラズマCVD法により成膜する工程を有する半導体装置の製造方法において、堆積する膜の組成制御とその再現性確保が容易な半導体装置の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】本発明の半導体装置の製造方法は、上述の課題を解決するために提案するものであり、放電解離条件下で、プラズマ中にCF系化学種およびCF<sub>2</sub>系化学種のうちのいずれか少なくとも一種を生成しうる化合物を主体とする原料ガスを用いたプラズマCVD法により、被処理基板上にフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0010】かかる放電解離条件下でプラズマ中にCF系化学種およびCF<sub>2</sub>系化学種のうちのいずれか少なくとも一種を生成しうる化合物としては、ヘキサフルオロ-2-ブチニ、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン、ヘキサフルオロプロベンおよびヘキサフルオロプロピレンオキサイド等を例示することができる。本発明の一実施態様においては、これら原料ガス中にさらにN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等の窒化剤を混合してもよい。

【0011】次に作用の説明に移る。本発明の要旨は、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜をプラズマCVD法で形成するにあたり、プラズマ中に生成する解離生成物すなわち前駆体として、CF系化学種あるいはCF<sub>2</sub>系化学種を生成しうる特定の化合物を原料ガスとして採用する点にある。従来例で採用したCF<sub>2</sub>ガスは、放電解離によりプラズマ中に主としてCF<sub>2</sub>系の化学種を生成し、またその生成量もプラズマの電子密度を高めなければ充分な確保は困難であった。したがってCF<sub>2</sub>単独ではフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜の堆積は容易でなく、CH<sub>4</sub>等の炭化水素化合物ガスの併用によるカーボン源の供給が別途必要であり、組成制御やその再現性が不充分であった。またカーボン源の混合によりパーティクル発生の懸念もあった。この点、本発明で採用する特定の化合物は放電解離や加熱により容易にCF系化学種あるいはCF<sub>2</sub>系化学種を生成する物質であ

\*り、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜の形成に不可欠な、適量のフッ素とカーボンとが結合した状態の前駆体を供給しるので、組成制御とその再現性に優れる。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例につき図面を参照しながら説明する。以下の実施例はいずれもA1系金属配線上の層間絶縁膜形成工程に本発明を適用した例である。

#### 10 【0013】実施例1

本実施例は、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDによる成膜の原料ガスとして、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン(Hexafluoro-1,3-butadiene; CF<sub>2</sub>=CFCF=CFCF, bp=6~7°C)を採用した例であり、このプロセスを図1(a)~(c)を参照して説明する。

#### 【0014】本実施例で用いた被処理基板は、図1

(a)に示すようにシリコン等の半導体基板1上の層間絶縁膜2上に、A1系金属配線3ガス形成され、さらに20 TEOSを用いたプラズマCVDにより薄いSiO<sub>2</sub>膜(=TEOS膜)4を例えば50nmの厚さにコンフォーマルに形成したものである。A1系金属配線3の厚さは例えば0.5μm、最小ラインアンドスペースは0.35μmであり、その下面および上面にはバリア層および反射防止層が形成されていてもよい。これらバリア層および反射防止層は、TiやTiNを適宜組み合わせ常法に準じて形成することができる。

【0015】つぎにプラズマCVD装置として一般的な平行平板型プラズマCVD装置を用い、一例として下記30 条件によりフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDを施す。

|                            |     |             |
|----------------------------|-----|-------------|
| CF <sub>2</sub> =CFCF=CFCF | 50  | sccm        |
| H <sub>2</sub>             | 10  | sccm        |
| ガス圧力                       | 100 | Pa          |
| RF電源パワー                    | 300 | W(13.56MHz) |
| 基板温度                       | 20  | °C          |

要がなければこれを省略してもよい。

【0017】本実施例によれば、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンはプラズマ中の電子衝突等でCF系化学種とCF<sub>2</sub>系化学種に容易に解離し、フッ素を含んだアモルファスカーボン膜を再現性よく成膜することができる。フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5の比誘電率は2.1であった。

#### 【0018】実施例2

本実施例は、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDによる成膜の原料ガスとしてヘキサフルオロプロピレンオキサイド(HFPO; Hexafluoropropylene oxide, bp=-42°C)を採用した例であり、このプロセスを再び図1

【0016】フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜の厚さは、A1系金属配線3の上部で例えば0.3μmの厚さとなるまで形成した。この結果、図1(b)に示すようにA1系金属配線3のスペースをポイドを発生することなくフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5が平坦に形成された。この後図1(c)に示すようにTEOSを用いたプラズマCVDにより薄いSiO<sub>2</sub>膜6を例えば100nmの厚さに形成し、SiO<sub>2</sub>膜4、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5およびSiO<sub>2</sub>膜6からなる積層構造の層間絶縁膜を完成する。なおSiO<sub>2</sub>膜4およびSiO<sub>2</sub>膜6はフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5の膜質を補完するために形成するものであり、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiONを用いてもよい。また必

(a)～(c)を参照して説明する。

【0019】本実施例で採用した図1(a)に示す被処理基板は前実施例1と同様であり、重複する説明は省略する。この被処理基板と同じく平行平板型プラズマCVD\*

|                |     |              |
|----------------|-----|--------------|
| HFO            | 50  | sccm         |
| H <sub>2</sub> | 10  | sccm         |
| ガス圧力           | 100 | Pa           |
| RF電源パワー        | 300 | W (13.56MHz) |
| 基板温度           | 20  | °C           |

【0020】フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜の厚さは、A1系金属配線3の上部で例えば0.3μmの厚さとなるまで形成した。この結果、図1(b)に示すようにA1系金属配線3のスペースをポイドを発生することなくフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5が平坦に形成された。

【0021】この後の図1(c)に示す工程は前実施例1と同様であるので、重複する説明は省略する。

【0022】本実施例によれば、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドはプラズマ中の電子衝突等で主としてCF<sub>3</sub>系化学種を大量に生成し、フッ素を含んだアモルファスカーボン膜を再現性よく成膜することができる。フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5の比誘電率は本実施例においても2.1であった。

|                                    |     |              |
|------------------------------------|-----|--------------|
| F <sub>3</sub> CC≡CCF <sub>3</sub> | 50  | sccm         |
| NH <sub>3</sub>                    | 20  | sccm         |
| ガス圧力                               | 100 | Pa           |
| RF電源パワー                            | 300 | W (13.56MHz) |
| 基板温度                               | 20  | °C           |

【0025】フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜の厚さは、A1系金属配線3の上部で例えば0.3μmの厚さとなるまで形成した。この結果、図1(b)に示すようにA1系金属配線3のスペースをポイドを発生することなく埋め込んで平坦なフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5が形成された。この後の図1(c)に示す工程は前実施例1と同様であるので、重複する説明は省略する。

【0026】本実施例によれば、ヘキサフルオロ-2-ブチンからはプラズマ中の電子衝突等で主としてCF<sub>3</sub>系化学種が大量に生成されるが、NH<sub>3</sub>の解離によって生成する活性HがCF<sub>3</sub>系化学種中のFをスカベンジ(消費)し、この結果CF<sub>3</sub>系化学種やCF<sub>2</sub>系化学種が生成され、フッ素と窒素を含んだアモルファスカーボン膜を再現性よく成膜することができる。このとき堆積したフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜5の比誘電率は2.5であった。

【0027】以上、本発明を3種の実施例により説明したが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0028】例えば放電解離条件下で、プラズマ中にCF<sub>3</sub>系化学種およびCF<sub>2</sub>系化学種のうちのいずれか少な

\* D装置のアノード電極上に載置し、一例として下記条件によりフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDを施す。

#### 10※【0023】実施例3

本実施例は、フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDによる成膜の原料ガスとしてヘキサフルオロ-2-ブチン(Hexafluoro-2-butyne; F<sub>3</sub>CC≡CCF<sub>3</sub>, mp = -117°C, bp = -24.6°C)を採用し、これにさらにNH<sub>3</sub>を添加してプラズマCVDを施した例であり、これを再度図1(a)～(c)を参照して説明する。

【0024】本実施例で採用した図1(a)に示す被処理基板は前実施例1と同様であり、重複する説明は省略する。この被処理基板と同じく平行平板型プラズマCVD装置のアノード電極上に載置し、一例として下記条件によりフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜のプラズマCVDを施す。

|                                    |     |              |
|------------------------------------|-----|--------------|
| F <sub>3</sub> CC≡CCF <sub>3</sub> | 50  | sccm         |
| NH <sub>3</sub>                    | 20  | sccm         |
| ガス圧力                               | 100 | Pa           |
| RF電源パワー                            | 300 | W (13.56MHz) |
| 基板温度                               | 20  | °C           |

くとも一種を生成しうる化合物としてヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン、あるいはヘキサフルオロプロピレンオキサイドを用いたが、ヘキサフルオロプロペソ(Hexafluoropropene or Hexafluoropropylene; C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, mp = -153°C, bp = -28°C)を用いてもよい。

【0029】また窒化性ガスとしてNH<sub>3</sub>以外にN<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等を用いてもよく、その他、希釈ガスとしてHe、Ar、Xe等の希ガスを混合して用いてもよい。

【0030】プラズマCVD装置として、上記実施例で用いた平行平板型の装置の他に、マイクロ波CVD装置、ECR-CVD装置、さらにはヘリコン波プラズマや誘導結合プラズマ(ICP)等の高密度プラズマソースを用いることも可能である。また低圧Hgランプ等のUV光線の利用は原料ガスの解離の促進や、基板ダメージ低減に有用である。また原料ガスの解離促進や前駆体のマイグレーション促進のため、被処理基板や反応空間に超音波を照射して原料ガスの振動、回転や並進エネルギーを励起してもよい。

【0031】前述の各実施例は、A1系金属配線上の層間絶縁膜を形成する場合について例示したが、他の配線

材料層を用いる場合や、最終バッシベーション膜として用いる場合、さらにはトレンチアイソレーションをボイドの発生なく平坦に埋め込む場合等に適用することもできるることは言うまでもない。

## 【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によればフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を安定に再現性よく成膜することが可能となる。したがって、配線間容量による信号遅延が特に問題となるマイクロプロセッサや高集積度メモリ等の半導体装置を信頼性よく製造することが可能となる。

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1ないし3のプラズマCVDプロセスを、その工程順に説明する概略断面図であり、

(a) はA1系金属配線上にSiO<sub>2</sub>膜をコンフォーマルに形成した状態、(b) はフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成した状態、(c) は上層のSiO<sub>2</sub>膜を形成した状態である。

## 【符号の説明】

|             |                           |
|-------------|---------------------------|
| 1 … 半導体基板   | 2 … 層間絶縁膜                 |
| 3 … A1系金属配線 | 4, 6 … SiO <sub>2</sub> 膜 |
| *           | 5 … フッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜    |

【図1】

